

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-71631

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)4月23日
 C 08 G 59/68 6958-4J
 59/18 6958-4J
 // C 09 D 3/58 6516-4J
 11/10 7342-4J
 C 09 J 3/16 7102-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 光硬化性組成物

⑯ 特 願 昭58-179359

⑰ 出 願 昭58(1983)9月29日

⑱ 発 明 者 鈴木 脩 一 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
 研究所内
 ⑲ 発 明 者 和田 守 叶 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
 研究所内
 ⑳ 発 明 者 早 瀬 修 二 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
 研究所内
 ㉑ 出 願 人 株式会社東芝 川崎市幸区堀川町72番地
 ㉒ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも1個のエポキシ基と、少なくとも1個の不飽和二重結合とを分子内に同時に有するエポキシ系化合物；

エポキシ系化合物に対し0.001～10重量部の範囲で配合される金属化合物；

及び、

エポキシ系化合物に対し0.1～20重量部の範囲で配合され、光照射によつてシラノール基を生ずるケイ素化合物；

から成ることを特徴とする光硬化性組成物、

- (2) 不飽和二重結合を有さないエポキシ化合物を、エポキシ系化合物に対して5～95重量部の範囲で配合して成る特許請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。

- (3) 金属化合物が有機金属化合物である特許請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。

- (4) 有機金属化合物が有機アルミニウム化合物である特許請求の範囲第3項記載の光硬化性組成物。

- (5) 金属化合物の配合量が、エポキシ系化合物に対し0.1～5重量部の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。

- (6) ケイ素化合物が、ペルオキシシラン基を有する化合物である特許請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。

- (7) ケイ素化合物が、*o*-ニトロベンジルオキシ基を有する化合物である特許請求の範囲第1項記載の光硬化性化合物。

- (8) ケイ素化合物が、 α -ケトシリル基を有する化合物である特許請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。

- (9) ケイ素化合物の配合量が、エポキシ系化合物に対し1～10重量部の範囲にある特許請求の範囲第1項、第6項、第7項又は第8項記載の光硬化性組成物。

- (10) 光増感剤を、エポキシ系化合物に対し0.001

～10重量部の範囲に配合して成る特許請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。

- (1) 硬化処理が、紫外線照射手段と加熱手段とを併用して行われる特許請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は新規な光硬化性組成物に関し、更に詳しくは、光照射によつて短時間に硬化し、インキ、塗料、接着剤、表面コート材、製版材、封止材、電気絶縁材等として使用するのに適した光硬化性組成物に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

近年、省エネルギーや、作業性に因連して、光照射によつて樹脂を硬化させるプロセスに関心もたれている。その中でも、エポキシ樹脂を光硬化させるプロセスは応用範囲が広く、重要である。現在エポキシ樹脂を光硬化させるために用いられているプロセスとしては、2種類ある。

その一つは、エポキシ樹脂を、光重合性を有す

るアクリル系などのビニル基含有化合物で変成し、このビニル基のみを介して光重合させるものである。

しかし、ビニル基含有化合物で変成したエポキシ樹脂は、未変成のエポキシ樹脂自体よりも接着性及び耐熱性が極めて低いという問題を有していた。

他の一つは、エポキシ樹脂自体を光分解型の触媒で硬化させるものである。このときに用いる触媒としては、次式：



(式中、Arはアリール基を表わし；Xは、ヨウ素原子、イオウ原子、シアゾ基等を表わし；Yは、BF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆等を表わす。)

で示される錯体を挙げるができる「マクロモレキュールズ、第10巻、1307頁、1977年〔Macromolecules, 10, 1307(1977)〕；ジャーナル・オブ・ラジエーション・キエムISTRY第5巻、2頁、1978年〔Journal of Radiation

Curing, 5, 2(1978)〕；ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー・エディション、第17巻、2877頁、1979年〔Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 17, 2877(1979)〕；同上、第17巻、1047頁、1979年〔同上、17, 1047(1979)〕；ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・レターズ・エディション、第17巻、759頁、1979年〔Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, 17, 759(1979)〕；特開昭55-65219号明細書；米国特許第4069054号明細書；英国特許第1516511号明細書；英国特許第1518141号明細書等参照。

しかしながら、これらの触媒を用いて得られた樹脂硬化物は、良好な機械的特性、耐熱性を有する反面、触媒成分が残留であつてイオン性不純物となるため、加熱あるいは時間の経過とともに特性が劣化したり腐食現象を惹起したりして不都合であると同時に、作業性、取扱いの点でも大きな

問題が残されている。

本発明者は、すでにエポキシ樹脂をアルミニウム化合物およびα-ケトンリル化合物からなる触媒を用いた光硬化組成物を提案している。(特開昭57-125212号)。この組成物は、上記の問題については、おおむね解決しうるものの、硬化速度の点では充分満足しうるものではなかつた。

〔発明の目的〕

本発明は、上記従来技術の問題点を解消すべくなされたもので、光硬化速度が良好で、しかも得られた硬化物の機械的、物理的、電気的特性等が優れたエポキシ樹脂系の光硬化組成物を提供することを目的とするものである。

〔発明の概要〕

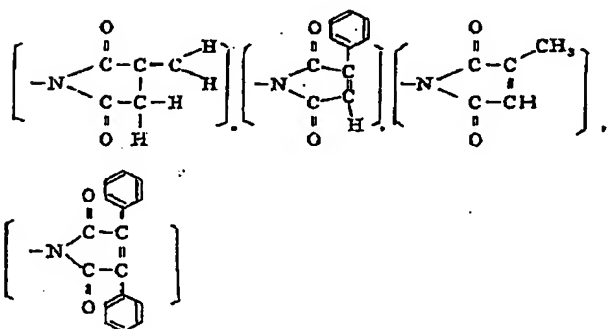
本発明の光硬化性組成物は、少なくとも1個のエポキシ基と、少なくとも1個の不飽和二重結合とを分子内に同時に有する化合物：

エポキシ系化合物に対し0.001～10重量部の範囲で配合される金属化合物：

から成ることを特徴とする。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

エボキシ基としては、例えば、次式：



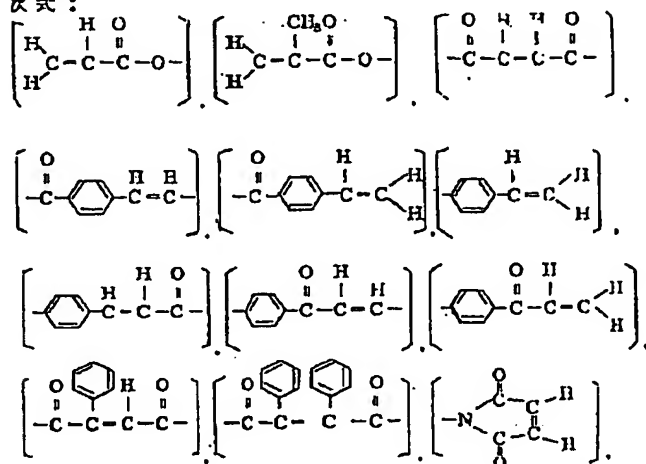
なか、前記のエポキシ基及び不飽和二重結合を有する基には、場合により、炭素原子に結合している水素原子に代わつて、例えば、塩素原子、臭素原子及びフッ素原子等のハロゲン原子；炭素数1～12のアルキル基が置換されていてもよい。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブ



て示される落筆が挙げられる。

不飽和二重結合を有する基としては、例えば、

次式：



タル基、インブタル基、sec-ブタル基、tert-ブタル基、n-ペンタル基、イソペンタル基、ネオペンタル基、ヘキシル基、ヘブタル基、オクタール基、ノニル基、ドデシル基等が挙げられる。

このように族を有するエポキシ系化合物には、用途に応じて任意の構造を省するものが用いられ、例えば、次のような反応によつて所望の化合物が得られる。すなわち、不飽和カルボン酸と通常のエポキシ化合物とを、塩化コリン等の触媒存在下、有機溶媒中で反応せしめることにより得られる。

こゝで、使用される不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クイ酸、マレイン酸及びこれらの誘導体が挙げられる。また、エポキシ化合物としては、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有するものであれば、いかなるものでもよく、一官能性エポキシ化合物及び多官能性エポキシ化合物のいずれであつてもよい。

一官能性エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、フェニルグリシジ

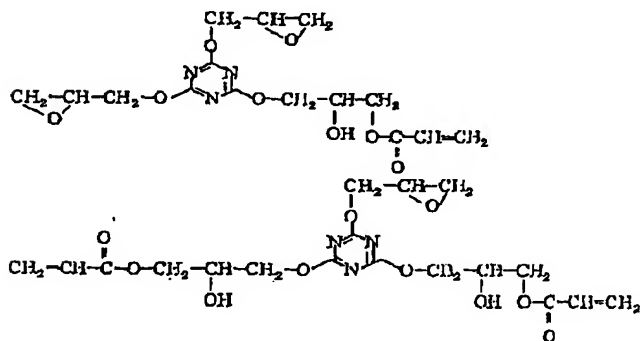
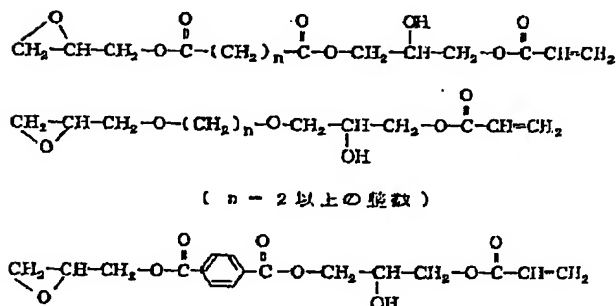
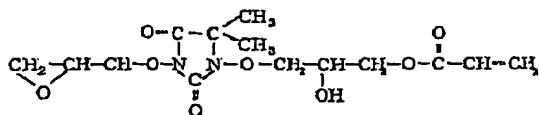
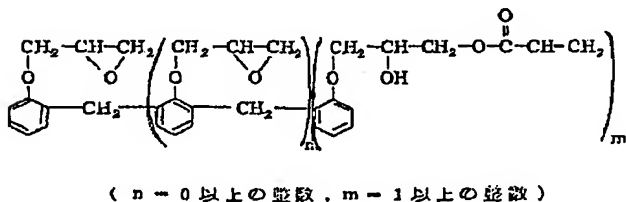
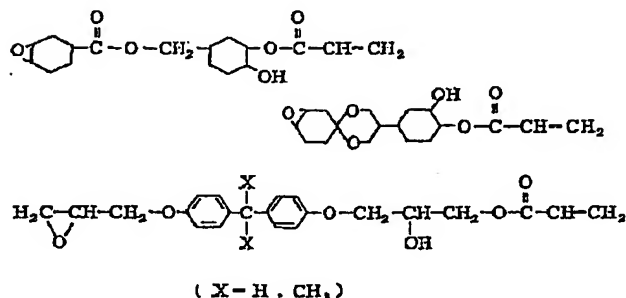
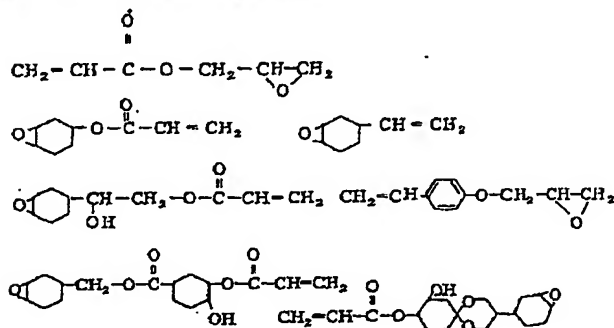
ルエーテル、ブタレンジシジルエーテル等が挙げられる。

又、多官能性エポキシ化合物は、一般にエポキシ樹脂として知られているものであれば特に制限はなく、これらとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアレート、ヒダントインエポキシ等の含複素型エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；プロピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール-ポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂；芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；スピロ環含有エポキシ樹脂；o-アリル-フェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のo-位にアリル基を有するジアリルビ

スフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

本発明においては、上記した一官能性エポキシ化合物及び多官能性エポキシ化合物から成る群より選ばれた1種もしくは2種以上のものを使用される。

上記した反応等て得られるエポキシ系化合物の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。



及び、

上記式中のアクリル基： $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—CH=CH}_2$ が

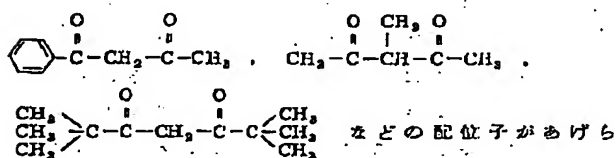
メタクリル基： $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—C}(\text{CH}_3)\text{=CH}_2$ に変換されている化合物。

なお、必須に応じて、不飽和二重結合を有さないエポキシ化合物を、本発明にかかるエポキシ系化合物に対し、5～95重量部の範囲で配合してもよい。

本発明の第二成分である金属化合物としては、通常有機金属化合物を用いる。有機金属化合物としては、例えば、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr 等の原子にアルコキシ基、フェノキシ基、アシルオキシ基、 β -ジケトナト基、 α -カルボニルフエノラト基等が結合した錯体化合物が挙げられる。

ここで、アルコキシ基としては炭素数1～10のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペンタ

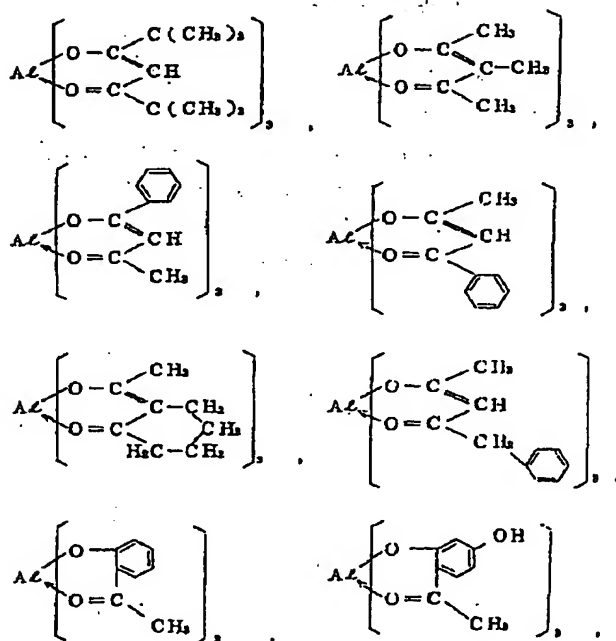
オキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプタロキシ基等が挙げられ；フェノキシ基としては、フェノキシ基、 o -メチルフェノキシ基、 o -メトキシフェノキシ基、 p -ニトロフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基などが挙げられ；アシルオキシ基としては、アセタト、プロピオナト、イソプロピオナト、ブチラト、ステアラト、エチルアセトアセタト、プロピルアセトアセタト、ブチルアセトアセタト、ジエチルマラト、ジビバロイルメタナトなどの配位子が挙げられ； β -ジケトナト基としては、例えば、アセチルアセトナト、トリフルオロアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、

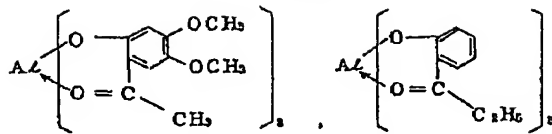


れ； α -カルボニルフエノラト基としては、例えば、サリチルアルデヒダトが挙げられる。

前記金属化合物のうちで、最も好ましいのは有機アルミニウム化合物である。その具体例としては、例えば、トリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリステアラトアルミニウム、トリスプロピオナトアルミニウム、トリスイソプロピオナトアルミニウム、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダトアルミニウム、トリスジエチルマラトアルミニウム、トリスプロピルアセトアセタトアルミニウム、トリスブチルアセトアセタトアルミニウム、トリスジビバロイルメタナトアルミニウム、ジアセチルアセトナトジ

ビバロイルメタナトアルミニウム





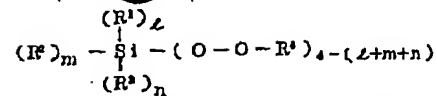
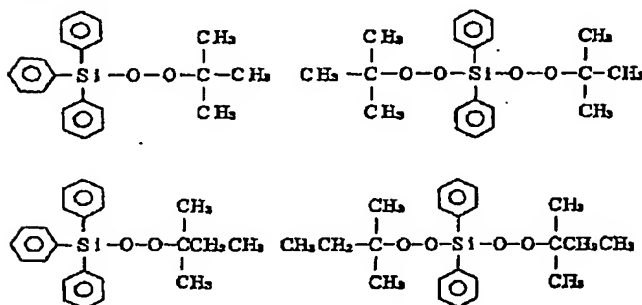
これらの金属化合物は、1種もしくは2種以上の混合系で用いてもよく、その添加配合量は、エポキシ系化合物に対し重量比で、通常、0.001～10多、好ましくは0.1～5多の範囲である。配合量が0.001重量多に満たない場合には、十分な硬化特性が得られず、また、10重量多を超えると、コスト高や密着性の低下の原因となる。

本発明の塗料組成物は光照射によつてシラノール基を生ずるケイ素化合物を第三の成分として含むことを最大の特徴とする。このようなケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、 α -ニトロベンジルオキシ基、 α -クロトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物であることが好ましい。

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、次式：

-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基等が挙げられ；アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられ；アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。なお、これらの基は、場合によりハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

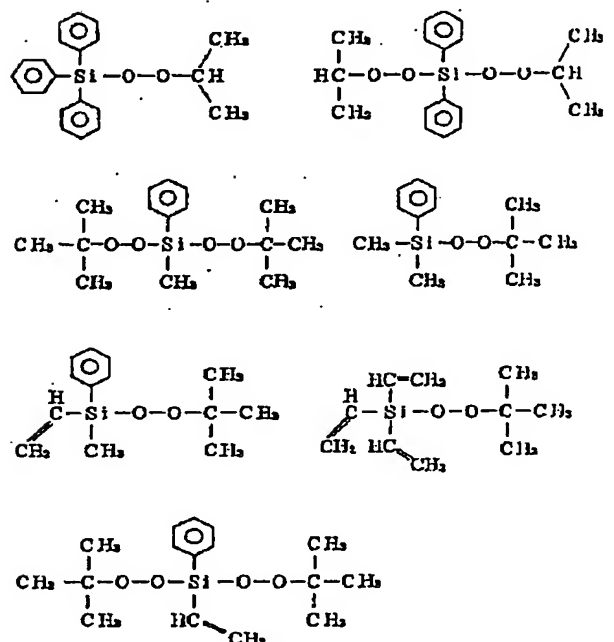
このようなケイ素化合物の具体例としては、例えば次式：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一でも異なつていてもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、アリール基又はアラルキル基を置き； ℓ 、 m 、 n は $0 \leq \ell$ 、 m 、 $n \leq 3$ 、 $1 \leq \ell + m + n \leq 3$ の条件を満たす整数を置き)

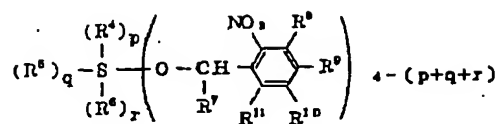
で示される。

上記式中、ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子等が挙げられ；炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ；炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、sec-



で示される化合物等が挙げられる。

o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、次式：



(式中、 R^4 、 R^6 及び R^8 は同一であつても異なつていてもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数1~10の非置換若しくは置換アルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、非置換若しくは置換アリール基、アリールオキシ基、シロキシ基を表わし； R^7 は水素原子、炭素数1~10の非置換若しくは置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基を表わし； R^9 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} は同一であつても異なつていてもよく、それぞれ、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、アセチル基、アリル基、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、非置換若しくは置換アリ-

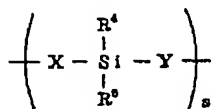
ル基、アリールオキシ基を表わし； p 、 q 、 r は $0 \leq p$ 、 q 、 $r \leq 3$ 、 $1 \leq p+q+r \leq 3$ の条件を満たす整数を表わす。)

で示される。

上記式中、ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子等が挙げられ；炭素数1~10(又は炭素数1~5)の非置換若しくは置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、シアノメチル基などが挙げられ；炭素数1~10(又は炭素数1~5)のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基などが挙げられ；非置換若しくは置換アリール基としては、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-トリフルオロメチルフェニル基などが挙げられ；アリールオキシ基としてはフェノキシ基などが挙げられる。

また、ケイ素化合物としては、上記のo-ニト

ロベンジルオキシシリル基を末端基とし、主鎖が次式：



(式中、 s は0又は1以上の整数を表わし； R^4 及び R^6 は前記と同様の意味を有し； X 、 Y は、同一でも異なつていてもよく、それぞれ、酸素原子、アルキレン基、アリールジイル基等を表わす。)

で示される基から成る化合物であつてもよい。

本発明に用いる、ケイ素原子に直接結合した非置換若しくは置換o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体例としては、例えば、

トリメチル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

ジメチルフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

ジフェニルメチル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

トリフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

ビニルメチルフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

1-ブチルメチルフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

トリエチル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

トリ(2-クロロエチル)-o-ニトロベンジルオキシシラン

トリ(*p*-トリフルオロメチルフェニル)-o-ニトロベンジルオキシシラン

トリメチル[α -(o-ニトロフェニル)-o-ニトロベンジルオキシ]シラン

ジメチルフェニル[α -(o-ニトロフェニル)-o-ニトロベンジルオキシ]シラン

メチルフェニルジ[α -(o-ニトロフェニル)-o-ニトロベンジルオキシ]シラン

トリフェニル(α -エチル-o-ニトロベンジルオキシ)シラン

トリメチル(3-メチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

ジメチルフェニル(3,4,5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

トリフェニル(4,5,6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

ジフェニルメチル(5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

トリフェニル(4,5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ)

シラン

ビニルメチルフェニル(4,5-ジクロロ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

トリフェニル(2,6-ジニトロベンジルオキシ)シラン

ジフェニルメチル(2,4-ジニトロベンジルオキシ)シラン

トリフェニル(3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

ビニルメチルフェニル(3,4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

ジメチルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

メチルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

ビニルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

t-ブチルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

ジエチルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

2-クロロエチルフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

シラン

ジフェニルジ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

ジフェニルジ(3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

シラン

ジフェニルジ(3,4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン

シ)シラン

ジフェニルジ(2,6-ジニトロベンジルオキシ)シラン

ジフェニルジ(2,4-ジニトロベンジルオキシ)シラン

メチルトリ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

フェニルトリ(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

p-ビス(o-ニトロベンジルオキシジメチルシリル)ベンゼン

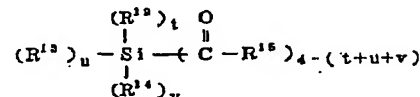
1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ジ(o-ニトロベンジルオキシ)シロキサン

1,1,3,3,5,5-ヘキサフェニル-1,5-ジ(o-ニトロベンジルオキシ)シロキサン

及び

SiCl₄含有シリコーン樹脂とo-ニトロベンジルアルコールとの反応により生成するケイ素化合物等が挙げられる。

α-ケトシリル基を有するケイ素化合物は、次式：



(式中、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は同一でも異なる

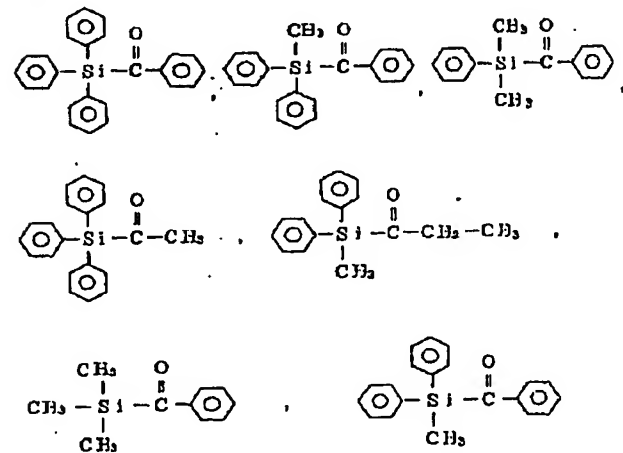
ついてもよく、それぞれ、水素原子、ビニル基、アリル基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を要わし；t、u、vは0 ≤ t, u, v ≤ 3, 1 ≤ t + u + v ≤ 3の条件を満たす整数を要わす)

で示される。

上記式中、炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられ；炭素数1~10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基等が挙げられ；アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ；アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフ

チルオキシ基等が挙げられる。なお、これらの基は、場合により、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

このようなケイ素化合物の具体例としては、例えば、



で示される化合物が挙げられる。

以上のケイ素化合物は1種もしくは2種以上混

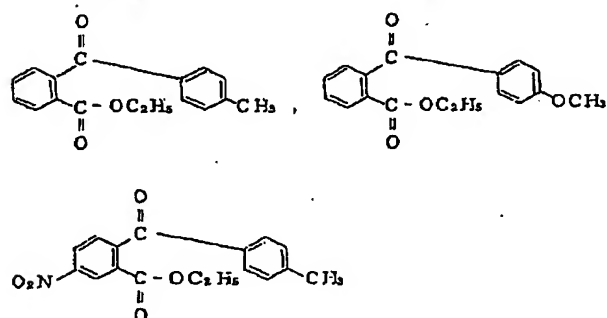
合して用いられ、その添加割合は、エポキシ系化合物に対し、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の範囲である。配合量が0.1重量部に満たない場合には、充分な硬化特性が得られず、また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題になる場合があるので好ましくない。

本発明において、必要に応じて使用される光増感剤は、前記化合物を光増感することが可能なものであればいかなるものでも使用可能であり、光硬化性エポキシ系化合物及び光源等に応じて適宜選定される。

このような光増感剤としては、例えば、芳香族炭化水素、ベンゾフェノン及びその誘導体、*o*-ベンゾイル安息香酸エステル、アセトフェノン及びその誘導体、ベンゾイン並びにベンゾインエーテル及びその誘導体、キサントン及びその誘導体、チオキサントン及びその誘導体、ジスルフィド化合物、キノン系化合物、ハロゲン化炭化水素及びアミン類等が挙げられる。

エノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン及び4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

o-ベンゾイル安息香酸エステルとしては、例えば、*o*-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、*o*-ベンゾイル安息香酸エチルエステル、*o*-ベンゾイル安息香酸フェニルエステル、



等が挙げられる。

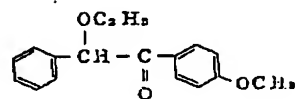
アセトフェノン及びその誘導体としては、例えば、アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-メチルアセトフェノン及び3-メトキシアセ

トフェノン等の具体例としては、ベンゼン、ベンゼン-*d*₆、トルエン、*p*-キシレン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1-フルオロナフタレン、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレン、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、1-ナフトール、2-ナフトール、ビフェニル、フルオレン、*p*-テルフェニル、アセナフテン、*p*-クアテルフェニル、トリフェニレン、フェナントレン、アズレン、フルオランテン、クリセン、ピレン、1,2-ベンズピレン、アントラセン、1,2-ベンズアントラセン、9,10-ジクロロアントラセン、9,10-ジブromoアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、ペリレン、テトラセン及びペンタセン等が挙げられる。

ベンゾフェノン及びその誘導体としては、例えば、ベンゾフェノン、2,4-ジメチルベンゾフ

エノン等が挙げられる。

ベンゾイン並びにベンゾインエーテル及びその誘導体としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン*n*-ブチルエーテル、ベンゾイントリフェニルエーテル、

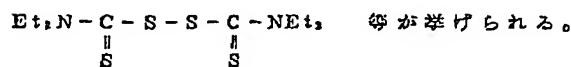


等が挙げられる。

キサントン及びその誘導体としては、例えば、キサントン、2,4-ジメチルキサントン及び2,4-ジクロロキサントン等が挙げられる。

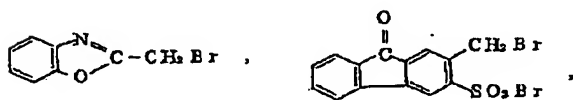
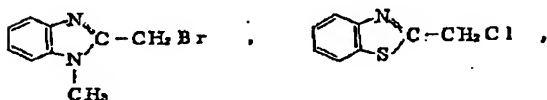
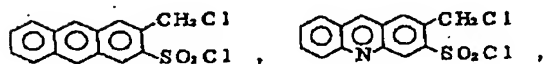
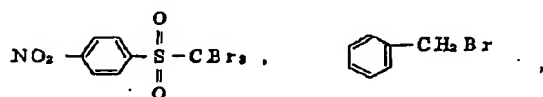
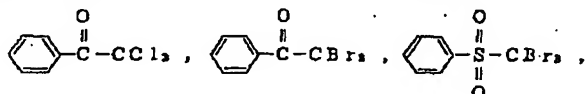
チオキサントン及びその誘導体としては、例えば、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン及び2,4-ジクロロチオキサントン等が挙げられる。

ジスルフィド化合物としては、例えば、



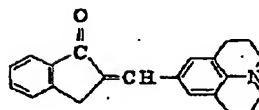
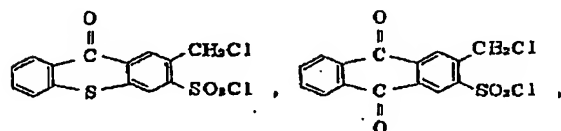
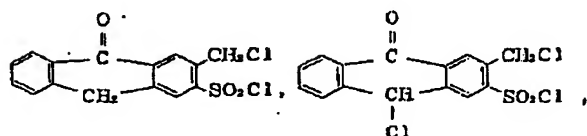
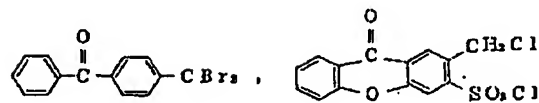
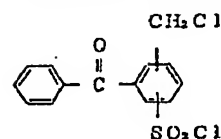
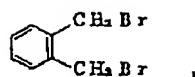
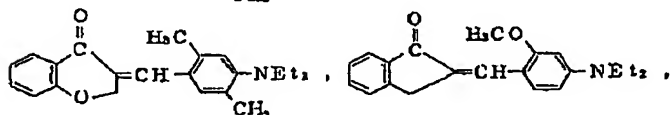
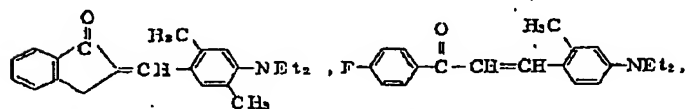
キノン系化合物としては、例えば、ベンゾキノ
ン、ナフトキノン、アントラキノン、5, 12-
ナフタセンジオン及び2, 7-ピレンジオン等
が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素としては、例えば、四塩化
炭素、ヘキサクロロエタン、四臭化炭素、



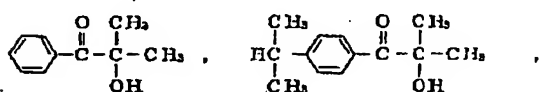
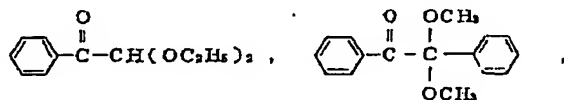
等が挙げられる。

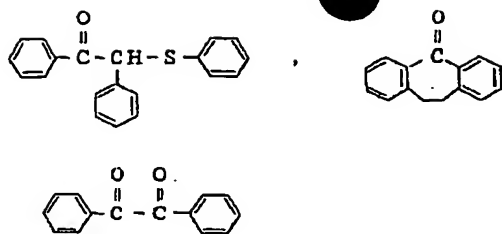
アミン類としては、例えば、ジフェニルアミン、
カルbazol、トリフェニルアミン、



等が挙げられる。

その他のものとしては、プロピオフェノン、ア
ントロン、ベンズアルデヒド、ブチロフェノン、
2-ナフチルフェニルケトン、2-ナフトアルデ
ヒド、2-アセトナフトン、1-ナフチルフェニ
ルケトン、1-アセトナフトン、1-ナフトアル
デヒド、フルオレノン、1-フェニル-1, 2-
プロパンジオン、ベンズニトリル、アセトン、
ピ
アセチル、アクリジノレンジ、アクリジン、
ロ
ーダミンB、エオシン、フルオレセイン、





等が挙げられる。

これらの光増感剤は1種もしくは2種以上で使用する事が可能であり、その配合量は、エポキシ樹脂に対して、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲である。

本発明の光硬化性組成物には、必要に応じて、上記の成分に加えて、酸無水物、フェノール誘導体又は着色剤、無機質充填剤等の添加物を配合してもよい。

本発明の光硬化性組成物は、光硬化、加熱光硬化、光硬化後のアフターキュア等、目的及び用途に応じて、任意の硬化方法で硬化せしめることができる。好ましくは、光硬化単独で、又は加熱光硬

化により行う。このとき、照射する光の波長は、光硬化性、組成物の組成によつて異なるが、通常180～700nmであり、とりわけ、紫外線の照射は効果的である。光照射時間は、光硬化性エポキシ系化合物の組成、触媒の種類、光源などによつて異なるが、通常1秒～180分、好ましくは数秒～10分である。加熱光硬化する場合の加熱温度は、エポキシ系化合物の組成および触媒の種類によつて異なるが、通常20～200℃、好ましくは60～150℃である。光源としては、通常、光硬化用に使用されているものであればいかなるものでもよく、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、カーボンアークランプ、メタルハロゲンランプ、キセノン水銀ランプ、キセノンランプ、水系放電管、タングステンランプ、ハロゲンランプ、ナトリウム放電管、ネオン放電管、アルゴン放電管、He-Neレーザー、Arイオンレーザー、Naレーザー、Cdイオンレーザー、He-Cdレーザー、色素レーザー等が挙げられ、これらから成る群より選ばれた1種もしくは2種以上のも

のが適宜使用される。光硬化後にアフターキュアを行う場合は、光硬化性エポキシ系化合物の組成及び触媒の種類によつて異なるが、通常50～200℃、好ましくは100～180℃にて、通常10分～10時間、好ましくは20分～5時間行う。

〔発明の効果〕

本発明の光硬化性組成物は、硬化に要する時間、特にいわゆるタックフリー時間が極めて短い。すなわち、本発明の二重結合を有するエポキシ系化合物に代えてこれを有さないエポキシ系化合物を用いた組成物と本発明組成物とを比較すると硬化時間が $\frac{1}{2}$ 、タックフリー時間が $\frac{1}{10}$ 程度に短縮しうる。また、組成物中には、イオン性不純物が含まれていないため、硬化処理時間の経過とともに硬化物の特性が劣化したり、あるいは腐食現象が発生するおそれはない。更に、得られる硬化物は機械的、物理的、電気的特性等が極めて優れているため、インキ、塗料、接着剤、表面コート材、導管材、封止材、電気絶縁材等の広汎な分野

において利用され得る。

〔発明の実施例〕

実施例1～6

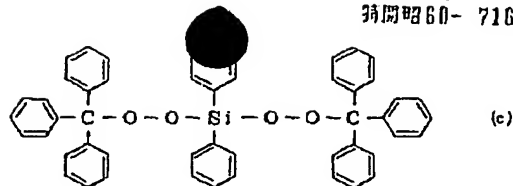
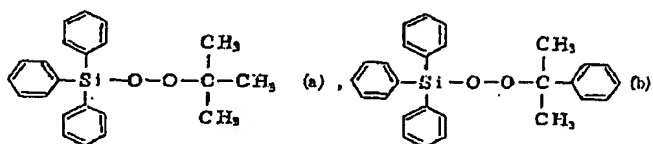
温度計、環流器、N₂ガス導入口、攪拌機を備えた四口フラスコにエポキシサイド2021（商品名、ダイセル社製；脂環式エポキシ当量145）290g、アクリル酸72g、トルエン158g、ヒドロキノン0.01g及び触媒として塩化コリンを1.56g投入し、N₂ガスで置換した後、徐々に攪拌しながら昇温し、トルエンの環流温度下で反応を行つた。反応の進行状況は、アクリル酸の消費量を0.1Nの標準NaOH溶液による酸価測定で追跡し、酸価がほとんど0になる時点で反応を終了した。反応終了後、反応溶液を500mlのイオン交換水と混合し、6回洗浄してから、分液漏斗でトルエン層を分離し、減圧下でトルエンを留去した。得られた化合物（以下、CYEPACと略）の粘度は160ポイズ（25℃）で、エポキシ当量は368（理論値362）であつた。

得られたCYEPACのほかにエポキシ樹脂として

セロキサイド2021(商品名、ダイセル社製；
脂環式、エポキシ当量145)、エピコート828
(商品名、シエル化学社製；ビスフェノールA型、
エポキシ当量190~210)、エピコート1001
(商品名、シエル化学社製；ビスフェノールA型、
エポキシ当量450~525、分子量900)を
使用し；

有機アルミニウム化合物としては、トリスエチル
アセトアセタトアルミニウム(TEAACA)、
トリスプロピルアセトアセタトアルミニウム
(TPAAA)、トリスアセチルアセトナトアルミ
ニウム(TAANA)、トリスサリチルアルデヒド
トアルミニウム(TSAA)を使用し；

有機ケイ素化合物としては、



を使用し；

光増感剤としてベンゾフェノン、チオキサント
ンを用いた。

これらの化合物を第1表に示した組成(重量部
で表示)に配合して6種類の不発明の組成物を調
製した。

これらの組成物を、400番のサンドペー
パーで処理したブリキ板の上に常法により塗布した。
ついで、これらを、80W/cmの紫外光線ランプ
3本がコンベア面から10cmの高さに配設された
光硬化ボックス内に導入し、コンベア速度10
m/minで光硬化した。指触によりすべての硬化
が完了するまでボックス内での照射を反復し、そ
の反復回数を数えた。

硬化が終了した後、塗膜の鉛筆硬度試験及び鉛
筆にコバン目状のキリキズを入れてからの粘着テ

ープによる剝離試験を行なつて表面硬さ及びブリ
キ板との密着性を調べた。また、光硬化に先立ち、
光硬化性組成物を25℃で暗所に放置しゲル化ま
での日数も調べた。

なお、比較のためにエピコート828:280
gとアクリル酸114gをヒドロキノン及びトリ
エチレンジアミン各0.5gの存在下で120~
125℃で反応させて紫外線硬化性樹脂を合成し
た。得られた樹脂はエポキシ基がなく全てアクリ
ル基が付加していることをエポキシ当量の測定と
IRから確認した。ついで、該樹脂200gにベン
ゾフェノン10gとペンタエリスリトールアク
リレート15gを混合して光硬化性樹脂を調製し、
これを比較例とした。しかる後、実施例と同様に
して光硬化し、得られた塗膜の特性を調べた。

以上の結果を一括して第1表に記した。

第 1 表							
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例	
エポキシ樹脂	CYEPAC	100	100	100	80	80	70
増感剤	セロキサイド2021	-	-	-	20	-	20
	エポコート 828	-	-	-	-	20	-
	エポコート1001	-	-	-	-	-	10
有機金属化合物	TEAACA	1.0	-	-	-	-	-
	TPAAA	-	1.0	-	-	-	-
	TAANA	-	-	0.5	-	-	-
	TSAA	-	-	0.5	-	-	-
増感剤	a	2.0	-	2.0	4.0	4.0	4.0
	b	-	4.0	-	-	-	-
	c	-	-	1.0	-	-	-
増感剤	ベンゾフェノン	0.5	-	0.5	0.5	-	0.5
	チオキサントン	-	0.5	-	-	-	0.5

表 2

類 科	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例
	10	-	-	-	-	-	-
炭化ナタン	-	50	-	-	-	-	-
炭酸カルシウム	-	-	50	-	-	-	-
ステアリン酸亜鉛	-	-	-	5	-	-	-
フタロシアニングリーン	-	-	-	-	-	-	-
フタロシアニンブルー	-	-	-	-	5	-	-
カーボンブラック	-	-	-	-	-	10	10
塗膜の厚み (μm)	30	30	30	30	30	25	25
指触乾燥度 (回)	2	3	3	2	2	2	>5
鉛筆硬度	2H	2H	2H	3H	3H	3H	B
密着性	80/100	90/100	90/100	95/100	95/100	90/100	15/100

測定結果	ゲル化までの日数 (標準, 25℃)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	塗膜の厚み (μm)	22	25	20	20	20	24	25	20
指触乾燥度(回)	1	1	1	2	3	3	3	3	3
鉛筆硬度	2H	2H	2H	H	H	H	H	H	H
密着性 (%)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	95/100	98/100	98/100	50/100

(* 100個のナメン目のうち残ったナメン目の数)

実施例7～12

実施例1の光硬化性組成物に、更に顔料として炭化ナタン、炭酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー又はカーボンブラックを第2表に示した割合（実施例1の組成100重量部に対する混合割合を重量部で表示）で配合して6種類の塗料組成物を調製した。

これら塗料組成物を実施例1～6とまったく同様にしてアクリル板上に塗布し、硬化したのち、指触乾燥、鉛筆硬度、密着性を測定した。第2表にこれらの結果をまとめて示した。尚比較例は実施例1～6の比較例の樹脂にカーボンブラックを入れたものである。

実施例13～18

実施例1～6で用いた光硬化性化合物の合成において、セロキサイド2021の代りにエポコート152（商品名；シエル化学社製；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量172～179）を用い、アクリル酸をエポキシ樹脂のエポキシ当量1に対して1/2当量、及び1/4当量それぞれ配合し、実施例1とまったく同様にして反応させ、エポキシ当量452の化合物（以下、PNEPAC2と略す）とエポキシ当量248（以下、PNEPAC4と略す）の2種類の光硬化性化合物を得た。

得られた2種類の光硬化性化合物のほか、エポキシ樹脂としてセロキサイド2021、チッソノックス234（商品名、チッソ（株）製、脂環式エポキシ樹脂、エポキシ当量約140）を使用し、有機金属化合物としてはトリスエチルアセトアセトアルミニウム（TEAACA）を用い、有機ケイ素化合物としてはトリフェニル（*o*-ニトロベンジルオキシ）シラン、(TPONS)、トリフェニル（*tert*-

−フタルペルオキシシラン(TPTP)、トリフェニルペンゾイルシラン(TPBS)を使用し、更に光増感剤としてベンゾフェノンを用いた。

また原料としてフタロシアニングリーン、リン酸亜鉛(ZPF:商品名、堺化学社製)を用い、更に、無機質充填剤として純度99%以上で厚み4μm、粒度20〜24メッシュ、見掛け比重0.29g/cm³のガラスフレークを用いた。

以上のものを第3表に示した配合割合(重量部で表示)で均一に混合してライニング組成物を調製した。

一方、比較のために、リゴラック150R(商品名、昭和高分子社製;イソフタル酸系ポリエステル樹脂)55重量部、スチレン45重量部、ナフテン酸コパルト0.7重量部、上記と同仕様のガラスフレーク15重量部とからポリエステル樹脂系のライニング組成物を調製し、これを比較例とした。

以上の各種のライニング組成物を、予めサンダーペーパーで錆を取り除き脱脂洗浄してある120

mm×40mm×mm寸法の軟鋼製基材の上に0.5mmの厚みで調整塗装した。ついで、これらを80W/cm²の強度に調整された紫外線照射光硬化装置の中に3分間導入して光硬化させた。比較例については室温で7日間乾燥して硬化せしめた。

このようにして得られた各試験片を5%の苛性ソーダ溶液(耐アルカリ試験)、15%の塩酸溶液(耐酸性試験)、水道水(耐水性試験)の中に浸漬し、錆の発生の有無、塗膜状態を観察した。

以上の結果を一括して第3表に示した。

第 3 表

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例18
エポキシ樹脂	PNEPAC2	100	80	70	—	—	—
	PNEPAC4	—	—	—	100	80	80
	セロキサイド2021	—	20	—	—	20	—
有機金属化合物	テタソノックス234	—	—	30	—	—	20
	TEAACA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
有機ケイ素化合物	TPONS	—	—	—	4.0	4.0	3.0
	TPTP	2.0	1.0	4.0	—	—	—
増感剤	TPBS	—	1.0	—	—	—	1.0
	ベンゾフェノン	0.5	0.5	0.5	—	—	—
顔料	フタロシアニングリーン	—	5	—	5	—	—
	ZPF	—	—	5	—	—	—
充填剤	ガラスフレーク	15	—	—	—	15	—

試験項目	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	2ヶ月経過後
	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後	6ヶ月経過後
耐アルカリ性試験	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐酸性試験	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

実施例 19, 20

実施例 1～6 で合成した光硬化性化合物において、アクリル酸の代りにケイ皮酸及びメタクリル酸を用い、セロキサイド 2021 のエポキシ当量に対してそれぞれ 1/2 の割合で配合し、また、同様の条件で反応させて 2 種類の光硬化性化合物を合成した。

ケイ皮酸を用いたもの（以下 CYKE と略す）のエポキシ当量は 470 であった。一方メタクリル酸を用いたもの（以下 CYMA と略す）のエポキシ当量は 420 であった。

これら 2 種類の光硬化性化合物 100 重量部に対して TEAACA 0.5 重量部、TPTP 4 重量部、ベンゾフェノン 0.5 重量部をそれぞれ配合し均一に混合した。得られた樹脂組成物 A：（ケイ皮酸系）及び B：（メタクリル酸系）を用いてそれぞれ、予め $0.12 \times 10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ の大きさに切断した平版ガラスクロス（6枚重ね、これら全体を巾 1 mm のシリコン製ゴムをスペーサとして介在させたガラス板 2 枚で挟み 3 mm 厚、5.0～8.0

でガラスクロスに貼せさせた。

次いで、この複合材料を、1 匹高圧水銀ランプ H1000PQ（東京芝浦電気（株）製）を 2 本配した硬化ボックス中に入れ、5 回/分の速度で回転し、該材料に、3 分間 UV 光を照射した。更にこの複合材料を 150℃ に 90 分間加熱して硬化させ、厚さ 1 mm の樹脂板とした。

以上のようにして得られた各樹脂板について、180℃ の温度下における誘電正接値（ $\tan \delta$ 値）及び体積固有抵抗値を測定し、その結果を第 4 表に記した。

また、光硬化に先立ち各樹脂組成物を 20℃ で暗所に放置し、ゲル化までの日数も調べそれを第 4 表に併記した。

第 4 表

	実施例 19 A	実施例 20 B
光硬化性		
ゲル化までの日数(20℃・暗所)	> 30	> 30
$\tan \delta$ (%)	4.3	3.6
体積固有抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	1.2×10^{13}	7.8×10^{12}

実施例 21

予め混合度約 500 のポリビニルアルコールを水に溶解した 10% 溶液を用意した。この溶液 40 g に TH-106（商品名、保土谷化学製の感熱カラーフオーマー）〔2-（2-クロロフェニルアミノ）-6-ジエチルアミノフルオラン〕4 g と直径 3 mm のガラスビーズ 90 g をステンレス製の容器に入れ 3 時間混練し組成物 C を得た。

一方別の組成物 D を次のごとく調製した。即ち、ポリビニルアルコールの 10% 溶液 40 g、ビスフェノール A 7 g、蒸留水 10 g 及び 3 mm のガラスビーズ 90 g をステンレス容器に入れ、C と同様に混練して組成物 D とした。

更に組成物 E を次のごとく調製した。即ちポリビニルアルコールの 10% 水溶液 40 g、ジメチルテレフタレート 7 g、10 g の蒸留水、3 mm のガラスビーズ 90 g をステンレス容器に投入し、前記と同様に 3 時間混練して組成物 E を得た。

次に、先に調製した組成物 C、D、E を重量比で 3:10:3 の割合に混合した。得られた感熱

塗料を高質紙（50 g/m²）に塗布（塗布量：ドライソリッドで約 5 g/m²）した後、室温で乾燥した。

得られた感熱紙に実施例 1 の光硬化性組成物を塗布し（5 mm 厚）、ついで 80 W/cm のメタルハライドランプを装置した紫外線照射装置で光源から 25 cm の距離で照射してトップコートを施した。ローアセタ型のサーモスタツで発色テストを行つたのち、表面に各々フタル酸ジブチル、ジラウリルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレシルリン酸を塗布した。室温で 1 週間以上放置しても退色は認められなかつた。一方トップコートを施さないで同様の試験を行つたところ、いずれも 3 日以内で退色した。

実施例 22

実施例 6 の光硬化性組成物を透明容器に注入し、ついで発光素子を規定の位置まで埋没せしめ、その後光を 1 分×2 回照射した。光源として出力 2 匹の高圧水銀ランプ 2 本を使用し、光源との距離が 10 cm のところで照射を行なつた。このように

して得られた樹脂封止光装置についてその特性を調べた。その結果を第5表に示した。

第 5 表

外 観	無色透明
耐湿性	90℃, 90%RH, 2000hr後に於て光出力 P_0 劣化なし
耐熱性	120℃, 1000hr後に於て、光出力 P_0 劣化なし
耐半田性	300℃の半田浴、15秒浸漬によるクラック発生なし
連続通電試験	$I_F=40mA$, 25℃の条件下, 110H ₂ 後の P_0 劣化:-30%

実施例23～27

3-カルボキシ-N-フェニルマレイミド22g、CY175(商品名、チバガイヤー社製; 脂環式エポキシ樹脂エポキシ当量133～154)280g、トルエン55g、塩化コリン1.5gを反応容器に投入し、実施例1～6と同様に反応させた。

東芝製)を用いた。次に、該樹脂を所定時間加熱し硬化させた。

以上の製造法で得られた巻線型電気機器について、樹脂のたれ落ち率を測定した。また、導体としてヘリカルコイルを用いた場合は、JIS-C2103-29-3(1977)試験法によつて該コイルの曲げ強度を測定した。

樹脂組成(重量部で表示)、導体、製造条件及び試験結果を表に一括して記載した。

比較のために硬化触媒として、BF₃・ピペリジン錯体を用いたこと以外は、上記実施例と同様に巻線型電気機器を製造し、これについて試験を行なった。

樹脂組成等を表に併記した。

得られた光硬化性化合物の価値は1mg(KOH)/gであつた。トルエンによりトルエンを留去した後、該化合物100重量部に対してトリフェニル-ter-ブチルペルオキシド4重量部、TEAACA 1.0重量部及びメソフエノン1.0重量部を均一に混合した。ついで、これを次に示しないうれかの導体に浸漬させた。

- (A) アミドイミド処理した電線(昭和電線AIW線、直径1mm)から作製したヘリカルコイル
- (B) エステルイミド処理した電線(昭和電線EIW線、直径1mm)から作製したヘリカルコイル
- (C) 無処理の裸線(昭和電線KIW線、直径0.9mm)から作製したヘリカルコイル
- (D) 0.75馬モータの回転子(昭和電線AIW線)
- (E) 2mm巾のエポキシシラン処理ガラスクロスを手フラップで4回巻いたアルミバー(100×50×500mm)

上記した導体に樹脂を浸漬させた後、該樹脂上に10cmの距離からUV光を照射した。光源としては、5馬ワットハライドランプ(80W/cm、

表 6

実施例	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例
導 体	A	B	C	D	E	A
照射時間(分)	5	5	5	5	5	5
加熱条件(℃/hr)	150 1	150 1	150 1	150 1	150 1	150 1
樹脂たれ落ち率(%)	0	0	0	10	0	80
曲げ強度(Kg)	6.2	7.1	5.3	-	-	1.7

実施例 28 ~ 29

実施例 23 ~ 27 で用いた光硬化性樹脂において、有機アルミニウム (TEAACA) の代りにトリスエチルアセトアセタトチタニウム (TEAATI) 又はトリスエチルアセトアセタトクロム (TEAACr) を用いたこと以外は、全く同様にして光硬化組成物 F (TEAATI 系) 及び光硬化組成物 G (TEAACr 系) を調製した。これを実施例 23 と同様にしてアミドイミド処理したヘリカルコイルに被覆し、同様に評価した。結果を第 7 表に示した。

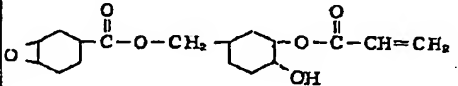
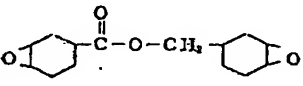
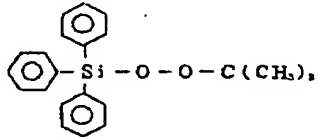
第 7 表

	実施例 28	実施例 29
光硬化組成物	F	G
導 体	A	A
照射時間 (分)	5	5
加熱条件 (°C / hr)	150 °C / 3	150 °C / 3
曲げ強度 (kg)	5.8	5.1

実施例 30

第 7 表で示される 2 種のエポキシ系化合物と同一のアルミニウム化合物および有機ケイ素化合物を用いて樹脂組成物を調整し、これをプリヤ板上に塗布してから、80 W/cm のメタルハライドランプ 1 灯で 6.5 cm の高さから光照射して硬化し、硬化時間を測定した。

その結果を同表に併記した。

	実施例 30	比較例
エポキシ化合物 (100 重量部)		
アルミニウム化合物 (0.5 重量部)	トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム	
有機ケイ素化合物 (2 重量部)		
硬化時間	3 ~ 5 sec	30 sec

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)